

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-286548
(P2003-286548A)

(43)公開日 平成15年10月10日 (2003.10.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト [*] (参考)
C 22 C 38/00	3 0 3	C 22 C 38/00	3 0 3 D 5 E 0 4 0
B 22 D 11/00		B 22 D 11/00	D
11/06	3 6 0	11/06	3 6 0 B
11/124		11/124	Q
C 22 C 38/58		C 22 C 38/58	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

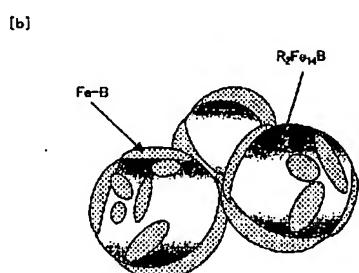
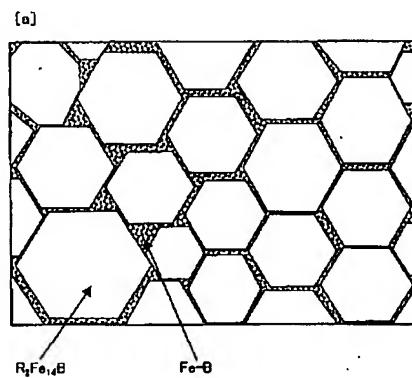
(21)出願番号	特願2002-89680 (P2002-89680)	(71)出願人 000183417 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
(22)出願日	平成14年3月27日 (2002.3.27)	(72)発明者 金清 裕和 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
		(72)発明者 三次 敏夫 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
		(74)代理人 100101683 弁理士 奥田 誠司
		F タ-ム (参考) 5E040 AA04 AA19 CA01 NN01 NN06 NN17

(54)【発明の名称】 ナノコンポジット磁石用急冷合金およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 均一な組織を持った急冷合金を提供し、特性の優れたナノコンポジット磁石を製造する。

【解決手段】 組成式が $(Fe_{1-x}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yT_{1-z}M_n$ (T はC_oおよびN_iからなる群から選択された1種以上の元素、 Q はBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、 R はLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、 M はAl、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Pt、Pb、AuおよびAgからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素)で表現されており、組成比率 x 、 y 、 z 、 n および m が、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 \leq y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 1.2$ 原子%、 $0 \leq n \leq 10$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ を満足するナノコンポジット磁石用急冷合金である。 $R_2T_{14}Q$ 型化合物結晶粒の体積比率が α -Feの体積比率よりも大きく、厚さが $5.0 \mu m$ を超える $9.0 \mu m$ 以下であり、厚さの標準偏差が $1.5 \mu m$ 以下である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式が $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{T}_{12}\text{M}_n$ (T は Co および Ni からなる群から選択された1種以上の元素、 Q は B および C からなる群から選択された1種以上の元素、 R は La および Ce を実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、 M は Al 、 Si 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Pt 、 Pb 、 Au および Ag からなる群から選択された少なくとも1種の金属元素)で表現されており、組成比率 x 、 y 、 z 、 n および m が、それぞれ、

$1.0 < x \leq 2.0$ 原子%、

$6 \leq y < 10$ 原子%、

$0.1 \leq z \leq 1.2$ 原子%、

$0 \leq n \leq 1.0$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ を満足する急冷合金であって、

$\text{R}_2\text{T}_{14}\text{Q}$ 型化合物結晶粒の体積比率が α - Fe の体積比率よりも大きく、平均厚さが $50 \mu\text{m}$ を超え $90 \mu\text{m}$ 以下であり、厚さの標準偏差が $15 \mu\text{m}$ 以下である、ナノコンポジット磁石用急冷合金。

【請求項2】 前記 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{Q}$ 型化合物結晶粒を体積比率で全体の50体積%以上含有する請求項1に記載のナノコンポジット磁石用急冷合金。

【請求項3】 前記 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{Q}$ 型化合物結晶粒の平均結晶粒径が 150 nm 以下である請求項1または2に記載のナノコンポジット磁石用急冷合金。

【請求項4】 組成式が $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{T}_{12}\text{M}_n$ (T は Co および Ni からなる群から選択された1種以上の元素、 Q は B および C からなる群から選択された1種以上の元素、 R は La および Ce を実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、 M は Al 、 Si 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Pt 、 Pb 、 Au および Ag からなる群から選択された少なくとも1種の金属元素)で表現されており、組成比率 x 、 y 、 z 、 n および m が、それぞれ、

$1.0 < x \leq 2.0$ 原子%、

$6 \leq y < 10$ 原子%、

$0.1 \leq z \leq 1.2$ 原子%、

$0 \leq n \leq 1.0$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ を満足する合金の溶湯を用意する工程と、

回転する冷却ロールの表面に対して前記合金溶湯を $1.5 \text{ kg}/\text{m}^2$ 分以上の供給レートで接触させ、それによって $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{Q}$ 型化合物結晶粒の体積比率が α - Fe 相の体積比率よりも大きく、しかも、平均厚さが $50 \mu\text{m}$ を超え $90 \mu\text{m}$ 以下であり、厚さの標準偏差が $15 \mu\text{m}$ 以下である急冷合金を作製する冷却工程と、を包含するナノコンポジット磁石用急冷合金の製造方法。

【請求項5】 前記冷却工程は、

内径 1 mm を越えるノズルオリフィスを用いて前記合金

溶湯を前記冷却ロールの表面に向けて噴射する工程を含む、請求項4に記載の製造方法。

【請求項6】 前記冷却工程は、案内面が水平方向に対して $1 \sim 80^\circ$ の角度を形成する案内手段上に前記合金溶湯を供給し、前記冷却ロールとの接触領域に前記合金溶湯を移動させる工程を含む、請求項4に記載の製造方法。

【請求項7】 前記冷却工程は、前記案内手段により、前記合金溶湯の流れを複数条に分離し、各条の幅を前記冷却ロールの軸線方向に沿って所定の大きさに調節することを包含する請求項6に記載の製造方法。

【請求項8】 前記急冷合金の作製は、減圧雰囲気ガス中で行う請求項4から6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項9】 前記雰囲気ガスの圧力は、圧力 30 kPa 以上 100 kPa 以下に調節されている請求項8に記載の製造方法。

【請求項10】 前記冷却工程において、前記 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{Q}$ 型化合物結晶粒の体積比率を前記急冷合金の50体積%以上にする請求項4から9のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種モータやアクチュエータに好適に使用される永久磁石のための急冷合金に関し、特に複数の強磁性相を有する鉄基希土類合金磁石の製造に用いられる急冷合金に関するもの。

【0002】

【従来の技術】近年、家電用機器、OA機器、および電装品等において、より一層の高性能化と小型軽量化が要求されている。そのため、これらの機器に使用される永久磁石については、磁気回路全体としての性能対重量比を最大にすることが求められており、例えば残留磁束密度 B_r が 0.5 T (テスラ)以上の永久磁石を用いることが要求されている。しかし、従来の比較的安価なハードフェライト磁石によっては、残留磁束密度 B_r を 0.5 T 以上にすることはできない。

【0003】現在、 0.5 T 以上の高い残留磁束密度 B_r を有する永久磁石としては、粉末冶金法によって作製される $\text{Sm}-\text{Co}$ 系磁石が知られている。 $\text{Sm}-\text{Co}$ 系磁石以外では、粉末冶金法によって作製される $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系磁石や、液体急冷法によって作製される $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系急冷磁石が高い残留磁束密度 B_r を発揮することができる。前者の $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系磁石は、例えば特開昭59-46008号公報に開示されており、後者の $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 系急冷磁石は例えば特開昭60-9852号公報に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 $\text{Sm}-\text{Co}$ 系磁石は、原料となる Sm および Co のいずれもが高価であるため、磁石価格が高いという欠点を有してい

る。

【0005】Nd-F e-B系磁石の場合は、安価なFeを主成分として（全体の60重量%～70重量%程度）含むため、Sm-Co系磁石に比べて安価ではあるが、その製造工程に要する費用が高いという問題がある。製造工程費用が高い理由のひとつは、含有量が全体の10原子%～15原子%程度を占めるNdの分離精製や還元反応に大規模な設備と多大な工程が必要になることである。また、粉末冶金法による場合は、どうしても製造工程数が多くなる。

【0006】これに対し、液体急冷法によって製造されるNd-F e-B系急冷磁石は、溶解工程→液体冷却工程→熱処理工程といった比較的簡単な工程で得られるため、粉末冶金法によるNd-F e-B系磁石に比べて工程費用が安いという利点がある。しかし、液体急冷法による場合、バルク状の永久磁石を得るには、急冷合金から作製した磁石粉末を樹脂と混ぜ、ボンド磁石を形成する必要があるので、成形されたボンド磁石に占める磁石粉末の充填率（体積比率）は高々80%程度である。また、液体急冷法によって作製した急冷合金は、磁気的に等方性である。

【0007】以上の理由から、液体急冷法を用いて製造したNd-F e-B系急冷磁石は、粉末冶金法によって製造した異方性のNd-F e-B系焼結磁石に比べてBrが低いという問題を有している。

【0008】Nd-F e-B系急冷磁石の特性を改善する手法としては、特開平1-7502号公報に記載されているように、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、およびWからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Ti、V、およびCrからなる群から選択された少なくとも1種の元素とを複合的に添加することが有効である。このような元素の添加によって、保磁力HcJと耐食性とが向上するが、残留磁束密度Brを改善する有効な方法は、ボンド磁石の密度を向上すること以外に知られていない。

【0009】Nd-F e-B系磁石の場合、希土類元素の濃度が比較的に低い組成、すなわち、Nd_{3.8}F e_{17.2}B₁₉（原子%）の近傍組成を持ち、Fe₃B型化合物を主相とする磁石材料が提案されている（R. Coehoorn等、J. de Phys. C8, 1998, 669～670頁）。この永久磁石材料は、液体急冷法によって作製したアモルファス合金に対して結晶化熱処理を施すことにより、軟磁性であるFe₃B相および硬磁性であるNd₂Fe₁₄B相が混在する微細結晶集合体から形成された準安定構造を有しており、「ナノコンポジット磁石」と称されている。このようなナノコンポジット磁石については、1T以上の高い残留磁束密度Brを有することが報告されているが、その保磁力HcJは160kA/m～240kA/mと比較的低い。そのため、この永久磁石材料の使用は、磁石の動作点が1以上になる用途に限られている。

【0010】また、ナノコンポジット磁石の原料合金に種々の金属元素を添加し、磁気特性を向上させる試みがなされているが（特開平3-261104号公報、米国特許4,836,868号、特開平7-122412号公報、国際出願の国際公開公報WO03/03403、W.C.Chan, et.al. "THE EFFECTS OF REFRactory METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF α -Fe/R₂Fe₁₄B-TYPE NANOCOMPOSITES", IEE E, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG. 99, Kyongiu, Korea pp.3265-3267, 1999）、必ずしも充分な「コスト当りの特性値」は得られていない。

【0011】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、磁気特性の優れたナノコンポジット磁石を低成本で製造するための急冷合金を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明によるナノコンポジット磁石用急冷合金は、組成式が $(Fe_{1-x}T_x)_{100-x-y-z}Q_xR_yT_{14}M_n$ （TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、MはAl、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Pt、Pb、AuおよびAgからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素）で表現されており、組成比率x、y、z、nおよびmが、それぞれ、 $1.0 < x \leq 2.0$ 原子%、 $6 \leq y < 1.0$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 1.2$ 原子%、 $0 \leq n \leq 1.0$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ を満足する急冷合金であって、R₂T₁₄Q型化合物結晶粒の体積比率が α -Feの体積比率よりも大きく、しかも、平均厚さが $50\mu m$ を超え $90\mu m$ 以下であり、厚さの標準偏差が $15\mu m$ 以下である。

【0013】好ましい実施形態において、前記R₂T₁₄Q型化合物結晶粒を体積比率で全体の50体積%以上含有する。

【0014】好ましい実施形態において、前記R₂T₁₄Q型化合物結晶粒の平均結晶粒径が 150nm 以下である。好ましい平均結晶粒径は 70nm 以下である。

【0015】本発明によるナノコンポジット磁石用急冷合金の製造方法は、組成式が $(Fe_{1-x}T_x)_{100-x-y-z}Q_xR_yT_{14}M_n$ （TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、MはAl、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Pt、Pb、AuおよびAgからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素）で表現されており、組成比率x、y、z、nおよびmが、それぞれ、 $1.0 < x \leq 2.0$ 原子%、 $6 \leq y < 1.0$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 1.2$ 原子%、 $0 \leq n \leq 1.0$ 原子%

%、および $0 \leq m \leq 0.5$ を満足する合金の溶湯を用意する工程と、回転する冷却ロールの表面に対して前記合金溶湯を $1.5 \text{ kg}/\text{分}$ 以上の供給レートで接触させ、それによって $R_2T_{14}Q$ 型化合物結晶粒の体積比率が $\alpha-F\text{e}$ の体積比率よりも大きく、しかも厚さが $50 \mu\text{m}$ を超え $90 \mu\text{m}$ 以下であり、厚さの標準偏差が $15 \mu\text{m}$ 以下である急冷合金を作製する冷却工程とを包含する。
【0016】好ましい実施形態において、前記冷却工程は、内径 1 mm を超えるノズルオリフィスを用いて、前記合金溶湯を前記冷却ロールの表面に向けて噴射する工程を含む。

【0017】好ましい実施形態において、前記冷却工程は、案内面が水平方向に対して $1 \sim 80^\circ$ の角度を形成する案内手段上に前記合金溶湯を供給し、前記冷却ロールとの接触領域に前記合金溶湯を移動させる工程を含む。

【0018】好ましい実施形態において、前記冷却工程は、前記案内手段により、前記合金溶湯の流れを複数条に分離し、各条の幅を前記冷却ロールの軸線方向に沿って所定の大きさに調節することを包含する。

【0019】好ましい実施形態において、前記急冷合金の作製は減圧雰囲気ガス中で行う。

【0020】好ましい実施形態において、前記雰囲気ガスの圧力は、圧力 30 kPa 以上 100 kPa 以下に調節されている。

【0021】好ましい実施形態において、前記冷却工程において、前記 $R_2T_{14}Q$ 型化合物結晶粒の体積比率を前記急冷合金の 50 体積%以上にする。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明によるナノコンポジット磁石用急冷合金は、 T_i を含有する希土類一鉄一硼素系合金の溶湯を冷却・凝固することによって作製される。この急冷合金は、必要に応じて加熱された後、粉碎され、磁石粉末としてボンド磁石の製造などに用いられる。

【0023】より詳細に説明すると、本発明の急冷合金は、組成式が $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q, R_y, Ti_z, Mn$ (T は Co および Ni からなる群から選択された1種以上の元素、 Q は B および C からなる群から選択された1種以上の元素、 R は La および Ce を実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、 M は Al 、 Si 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Pt 、 Pb 、 Au および Ag からなる群から選択された少なくとも1種の金属元素)で表現されており、組成比率 x 、 y 、 z 、 n および m が、それぞれ、 $1.0 < x \leq 2.0$ 原子%、 $6 \leq y < 1.0$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 1.2$ 原子%、 $0 \leq n \leq 1.0$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ を満足する。また、 $R_2T_{14}Q$ 型化合物結晶粒の体積比率が $\alpha-F\text{e}$ の体積比率よりも多く、しかも、平均厚さが $50 \mu\text{m}$ を超え $90 \mu\text{m}$ 以下であり、厚さの標準偏差が $15 \mu\text{m}$ 以下である点に特徴を有してい

る。

【0024】本発明の急冷合金を用いて作製される磁石合金は、図1に示すように、硬磁性相である $R_2T_{14}Q$ 型化合物結晶粒が軟磁性相である鉄基硼化物の薄いフィルム(平均厚さ 20 nm 以下)および/または微粒子(長軸方向サイズ: $1 \sim 50 \text{ nm}$)によって相互に隔離されたナノコンポジット構造を有している。このようなナノコンポジット磁石においては、 $R_2T_{14}Q$ 型化合物結晶粒が交換相互作用によって軟磁性相と磁気的に結合し、交換スプリング磁石として優れた磁石特性を発揮することができる。

【0025】一般に、希土類元素 R の濃度を 10 原子%程度よりも低くすると、硬磁性を担う $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の体積比率が減少するだけでなく、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相に先立って $\alpha-F\text{e}$ が析出するため、粗大化しやすくなる。 $\alpha-F\text{e}$ は磁化が高いため、最終的な磁石全体としての磁化は増加するが、粗大な $\alpha-F\text{e}$ を含むことで減磁曲線の角形性および保磁力が低下してしまうことになる。従来、金属元素の添加により、全ての結晶相を細かくすることにより、粗大化しやすい $\alpha-F\text{e}$ を微細化して保磁力を増加させる試みはあるが、得られる保磁力は不充分であった。

【0026】本発明者は、希土類元素 R の濃度が 10 原子%未満、 B 濃度が $10 \sim 20$ 原子%(好ましくは $10 \sim 17$ 原子%)の領域において、適量の T_i を添加すると、 $\alpha-F\text{e}$ の析出・粗大化を抑制しつつ、 $R_2T_{14}Q$ 型化合物結晶を優先的に析出させ、更に、 $R_2T_{14}Q$ 型化合物結晶の粒界に鉄基硼化物を析出させることができることを見出した。 T_i 添加により、 $\alpha-F\text{e}$ の析出・粗大化を抑制しつつ、 $R_2T_{14}Q$ 型化合物結晶を優先的に析出させることができるという事実は、本出願人による特許第3264664号公報に開示されている。

【0027】しかしながら、上記のナノコンポジット磁石の特性は組織構造に極めて敏感であるため、急冷条件が変化すると、急冷合金の組織が不均一化し、その結果として最終的な磁石特性が劣化しやすいという問題があった。より具体的に言えば、冷却ロールの回転周速度や溶湯供給量を一定に維持したとしても、急冷合金の一部で冷却速度が遅くなりすぎると、その部分に粗大な $\alpha-F\text{e}$ が析出し、磁石特性が劣化することがあった。本発明者が鋭意検討した結果、このように粗大化した $\alpha-F\text{e}$ の発生原因が急冷合金の厚さばらつきにあることをつきとめ、本発明を想到するに至った。

【0028】一般に、単相組織構造を有する急冷磁石の場合は、急冷合金の厚さばらつきが磁石特性に大きな影響を与えることはない。特に、合金溶湯の冷却速度を高め、全体が略非晶質化した急冷合金を作製する場合は、急冷合金の厚さがばらついたとしても、最終的な磁石特性のばらつきを招くことはほとんどない。その理由として考えられることは、非晶質急冷合金の厚さがばらつい

たとしても、非晶質組織の構造は急冷合金中で略一様となるため、熱処理後の合金組織構造には大きな影響を及ぼさないからである。

【0029】これに対し、本発明では、微細な結晶組織が体積比率で全体の50%以上（好ましくは60%以上）を占める特殊な急冷合金を作製する。しかも、冷却速度を比較的遅くし、急冷合金を厚めに作製する。このため、急冷合金の厚さが部位によって少しでもばらつくと、相対的に厚い部分では冷却速度が局所的に低下するため、結晶組織の構造が不均一化してしまうことになる。特に、本発明では、Tiを添加しなければ $R_2T_{14}Q$ 型化合物結晶よりも優先的に α -Feが析出・成長するような組成の合金溶湯を用いながらも、Tiの添加によって $R_2T_{14}Q$ 型化合物結晶粒を優先的に析出させた急冷合金を作製するため、高い精度で急冷合金の各部における冷却凝固過程を均一化する必要がある。

【0030】本発明者の実験によると、内径1mm以下のノズルオリフィスを用いて合金溶湯を噴射し、急冷した場合においては、単位時間当たりの溶湯供給量（溶湯供給レート）が不安定になり、急冷合金薄帯の位置によって冷却速度が不均一になる現象が顕著に観察され、その現象の結果として、急冷合金中の組織構造も不均一化することを見出した。また、同様のことが、ノズルからの溶湯噴射圧を低く設定した場合にも観察された。このように急冷合金組織が不均一な場合は、粉碎によって作製される磁石粉末の中で磁石特性がばらつき、磁気特性の劣る粉末粒子が混入する結果、最終的な磁石特性が平均化され劣化してしまうことになる。このように従来から用いられてきたサイズのノズルオリフィスを本発明の急冷合金の製造に用いた場合、ノズルオリフィスの狭い通路における内壁面から溶湯が抵抗を受けるため、溶湯の噴射速度や噴出量が微妙に変動し、その結果、急冷合金の厚さばらつきが大きくなると考えられる。

【0031】本発明者は、内径1mmを越えるノズルオリフィス（好ましく内径2mm以上）を用いるなどして、冷却ロールへ供給する合金溶湯のレート（供給レート）を従来に比べて大きくするとともに、急冷合金の平均厚さを50 μm 以上90 μm 以下の範囲に限定すれば、急冷合金の厚さばらつきを抑え、その標準偏差を15 μm 以下に制御することができることを見出した。そして、急冷合金厚さの標準偏差を15 μm 以下に制御すれば、急冷合金中の組織を均一化し、磁石特性を向上させることができることを見出して本発明を想到するに至った。なお、急冷合金の平均厚さのより好ましい下限値は55 μm であり、更に好ましい下限値は60 μm である。また、急冷合金厚さの標準偏差のより好ましい上限値は13 μm であり、更に好ましい上限値11 μm である。

【0032】なお、急冷合金の平均厚さが50 μm を超える場合、合金の粉碎粉の形状が等軸形状に近くなる結

果、ボンド磁石を成形する工程で磁粉の充填率が向上するという重要な効果が得られる。しかし、充填率向上のため、単に急冷合金の平均厚さを大きくしただけでは急冷条件が不安定となりやすく、磁気特性が劣化するという問題が生じる。本発明では、合金溶湯の供給レートを調節することにより、急冷合金の組織を均一化することにより、磁気特性の劣化を回避することに成功している。

【0033】以下、本発明の好ましい実施形態を説明する。

【0034】【合金溶湯の急冷装置】本実施形態では、例えば、図2に示す急冷装置を用いて原料合金を製造する。酸化しやすい希土類元素RやFeを含む原料合金の酸化を防ぐため、不活性ガス雰囲気中で合金製造工程を実行することが好ましい。不活性ガスとしては、ヘリウムまたはアルゴン等の希ガスや窒素を用いることができる。なお、窒素は希土類元素Rと比較的反応しやすいため、ヘリウムまたはアルゴンなどの希ガスを用いることが好ましい。

【0035】図2の装置は、真空または不活性ガス雰囲気を保持し、その圧力を調整することが可能な原料合金の溶解室1および急冷室2を備えている。図2(a)は全体構成図であり、図2(b)は、一部の拡大図である。

【0036】図2(a)に示されるように、溶解室1は、所望の磁石合金組成になるように配合された原料20を高温にて溶解する溶解炉3と、底部に出湯ノズル5を有する貯湯容器4と、大気の進入を抑制しつつ配合原料を溶解炉3内に供給するための配合原料供給装置8とを備えている。貯湯容器4は原料合金の溶湯21を貯え、その出湯温度を所定のレベルに維持できる加熱装置(不図示)を有している。

【0037】急冷室2は、出湯ノズル5から出た溶湯21を急冷凝固するための回転冷却ロール7を備えている。

【0038】この装置においては、溶解室1および急冷室2内の雰囲気およびその圧力が所定の範囲に制御される。そのために、雰囲気ガス供給口1b、2b、および8bとガス排気口1a、2a、および8aとが装置の適切な箇所に設けられている。特にガス排気口2aは、急冷室2内の絶対圧を30kPa～常圧(大気圧)の範囲内(好ましくは100kPa以下)に制御するため、ポンプに接続されている。溶解室1の圧力を変化させることにより、ノズル5から出る溶湯の噴射圧を調節することができる。

【0039】溶解炉3は傾動可能であり、ロート6を介して溶湯21を貯湯容器4内に適宜注ぎ込む。溶湯21は貯湯容器4内において不図示の加熱装置によって加熱される。

【0040】貯湯容器4の出湯ノズル5は、溶解室1と

急冷室2との隔壁に配置され、貯湯容器4内の溶湯2・1を下方に位置する冷却ロール7の表面に流下させる。出湯ノズル5のオリフィス径は、2.0 mm以上4.0 mm以下の範囲内（例えば2.8 mm）に設定される。溶湯2・1の粘性が大きい場合、溶湯2・1は出湯ノズル5内を流れにくくなり、急冷合金の厚さばらつきを招きやすいが、本実施形態では、オリフィス径を従来に比べて拡大するとともに、急冷室2を溶解室1よりも充分に低い圧力状態に保持しているため、溶解室1と急冷室2との間に大きな圧力差（10 kPa以上の差圧）が形成され、溶湯2・1の出湯がスムーズに実行される。本実施形態で用いる装置によれば、合金溶湯の供給レートを1.5～10 kg/分に設定することができる。供給レートが10 kg/分を超えると、溶湯急冷速度が遅くなり、粗大な α -Feが析出するという不都合が生じる。合金溶湯の更に好ましい供給レートは2～8 kg/分である。

【0041】冷却ロール7は、Cu、Fe、またはCuやFeを含む合金から形成することが好ましい。CuやFe以外の材料で冷却ロールを作製すると、急冷合金の冷却ロールに対する剥離性が悪くなるため、急冷合金がロールに巻き付くおそれがあり好ましくない。冷却ロール7の直径は例えば300～500 mmである。冷却ロール7内に設けた水冷装置の水冷能力は、単位時間あたりの凝固潜熱と出湯量とに応じて算出し、調節される。

【0042】【急冷法】まず、前述の組成式で表現される原料合金の溶湯2・1を作製し、図2の溶解室1の貯湯容器4に貯える。次に、この溶湯2・1は出湯ノズル5から減圧Ar雰囲気中の水冷ロール7上に出湯され、冷却ロール7との接触によって急冷され、凝固する。

【0043】本発明の合金組成によれば、合金溶湯を冷却する際、核生成頻度が高い高温度領域において、硬磁性相である $R_2Fe_{14}Q$ 相を優先的に析出させ、その結果、*as-cast*（熱処理前）の急冷合金に含まれる $R_2T_{14}Q$ 型化合物相の体積比率を60%以上にすることができる。このような急冷組織を得るには、合金溶湯の冷却速度を $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6 ^\circ\text{C}/\text{秒}$ とすることが好ましく、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6 ^\circ\text{C}/\text{秒}$ とすることが更に好ましい。

【0044】合金の溶湯2・1が冷却ロール7によって冷却される時間は、回転する冷却ロール7の外周表面に合金が接触してから離れるまでの時間に相当し、その間に、合金の温度は低下し、過冷却液体状態になる。その後、過冷却状態の合金は冷却ロール7から離れ、不活性雰囲気中を飛行する。合金は薄帯状で飛行している間に雰囲気ガスに熱を奪われる結果、その温度は更に低下する。本実施形態では、雰囲気ガスの圧力を30 kPa～常圧の範囲内に設定しているため、雰囲気ガスによる抜熱効果が強まり、 $R_2T_{14}Q$ 型化合物を合金中に均一微細に析出・成長させることができる。なお、適切な量の

Tiを原料合金中に添加していない場合には、上述したような冷却過程を経た急冷合金中には、 α -Feが優先的に析出・成長するため、最終的に得られる磁石特性が劣化してしまうことになる。

【0045】本実施形態では、ロール表面速度を10 m/秒以上30 m/秒以下の範囲内に調節し、かつ、雰囲気ガスによる二次冷却効果を高めるために雰囲気ガス圧力を30 kPa以上にすることによって、平均粒径150 μm 以下、好ましくは平均粒径70 nm以下の微細な $R_2T_{14}Q$ 型化合物相を60体積%以上含む急冷合金を作製している。

【0046】なお、本発明で用いる合金溶湯の急冷法は、上述の片ロール法に限定されず、ノズルオリフィスによる流量制御を行なわない急冷方法であるストリップキャスト法を用いてもよい。ストリップキャスト法による場合は、ノズルオリフィスを用いないため、溶湯供給レートを大きくし、かつ、安定化しやすいという利点がある。しかし、冷却ロールと溶湯との間に雰囲気ガス巻き込みが発生しやすく、急冷面側での冷却速度が不均一する可能性がある。このような問題を解決するには、冷却ロールが置かれた空間の雰囲気圧力を上述した範囲に低下させ、雰囲気ガスの巻き込みを抑制する必要がある。

【0047】ストリップキャスト法を採用する場合、図3に示すストリップキャスト装置を用いることが好ましい。図3の装置は、内部を不活性ガス雰囲気での減圧状態にすることができる不図示のチャンバ内に配置される。このストリップキャスティング装置は、合金原料を溶解するための溶解炉4・1と、溶解炉4・1から供給される合金溶湯4・3を急冷・凝固させるための冷却ロール4・7と、溶解炉4・1から冷却ロール4・7に溶湯4・3を導くシート（案内手段）4・5とを備えている。

【0048】溶解炉4・1は、合金原料を溶融することによって作製した溶湯4・3をシート4・5に対して略一定の供給量で供給することができる。この供給量は、溶解炉4・1を傾ける動作を制御することなどによって、任意に調節することができる。

【0049】冷却ロール4・7は、その外周面が銅などの熱伝導性の良好な材料から形成されており、例えば、直径30 cm～100 cmで幅が15 cm～100 cmの寸法を有する。冷却ロール4・7は、不図示の駆動装置によって所定の回転速度で回転することができる。この回転速度を制御することによって、冷却ロール4・7の周速度を任意に調節することができる。このストリップキャスティング装置による冷却速度は、冷却ロール4・7の回転速度などを選択することにより、約 $10^2 ^\circ\text{C}/\text{秒}$ ～約 $10^5 ^\circ\text{C}/\text{秒}$ の範囲で制御可能である。

【0050】シート4・5の溶湯を案内する面は、水平方向に対して角度（傾斜角度） α で傾斜し、シート4・5の先端部と冷却ロールの表面との距離は数mm以下に

保たれる。そして、シート45は、その先端部と冷却ロール47の中心とを結ぶ線が水平方向に対して角度 β ($0^\circ \leq \beta \leq 90^\circ$) を形成するように配置される。シート45の傾斜角度 α は、 $1^\circ \leq \alpha \leq 80^\circ$ であることが好ましく、 $5^\circ \leq \alpha \leq 60^\circ$ の関係を満足することが更に好ましい。角度 β は、 $10^\circ \leq \beta \leq 55^\circ$ の関係を満足することが好ましい。

【0051】シート45上に供給された溶湯43は、シート45の先端部から冷却ロール47の表面に対して供給され、冷却ロール47の表面に溶湯のパドル46を形成する。

【0052】シート45は、溶解炉41から所定の流量で連続的に供給される溶湯43を一時的に貯湯するようにして流速を遅延し、溶湯43の流れを整流することができる。シート45に供給された溶湯43における溶湯表面部の流れを選択的に堰き止めることができる堰き止め板を設ければ、整流効果を更に向上させることができる。シート45を用いることによって、冷却ロール47の胴長方向（軸線方向：紙面に垂直）において、一定幅にわたって略均一な厚さに広げた状態で、溶湯43を供給することができる。シート45の溶湯案内面の傾斜角度 α を調節することにより、溶湯供給速度を微調整できる。溶湯は、その自重により、シート45の傾斜した案内面を流れ、水平方向（X軸方向）に平行な運動量成分をもつ。シート45の傾斜角度 α を大きくするほど、溶湯の流速は速くなり、運動量も大きくなる。

【0053】シート45は、上記の機能に加え、冷却ロール47に達する直前の溶湯3の温度を調整する機能をも有する。シート45上における溶湯43の温度は、液相線温度よりも 100°C 以上高い温度であることが望ましい。溶湯43の温度が低すぎると、急冷後の合金特性に悪影響を及ぼすTiB₂などの初晶が局所的に核発生し、これが凝固後に残存してしまうことがあるからである。また、溶湯温度が低すぎると、溶湯粘度が上昇し、スプラッシュが発生しやすくなる。シート45上の溶湯温度は、溶解炉41からシート45に注ぎ込む時点での溶湯温度やシート45自体の熱容量などを調節することによって制御することができるが、必要に応じてシート加熱装置を設けても良い。

【0054】シート45は、冷却ロール47の外周面に対向するように配置された端部において、冷却ロールの軸線方向に沿って所定の間隔だけ離して設けられた複数の排出部を有していることが好ましい。この排出部の幅（溶湯の1つの流れの幅）は、好適には $5\text{ mm} \sim 30\text{ mm}$ に設定され、より好適には $7\text{ mm} \sim 20\text{ mm}$ に設定される。溶湯の流れの幅は、上記排出部の位置から離れるにつれ、横方向に広がる傾向があるが、シート45に複数の排出部を設け、複数の溶湯流れを形成する場合は、隣接する溶湯流れが相互に接触しないようにするこ

とが好ましい。このように、複数の溶湯流れを略平行に形成し、かつ、各溶湯流れの幅を規制することにより、全体としての溶湯供給量を大きくしながら、急冷合金の厚さばらつきを低減する効果が高められる。

【0055】シート45上に供給された溶湯43は、冷却ロール47の軸線方向に沿って、各排出部の幅と略同一幅を有して冷却ロール47と接触する。その後、冷却ロール47に所定の出湯幅で接触した溶湯43は、冷却ロール47の回転に伴って（冷却ロール47に引き上げられるようにして）ロール周面上を移動し、この移動過程において冷却される。なお、溶湯漏れを防止するために、シート45の先端部と冷却ロール47との間の距離は、 3 mm 以下（特に $0.4 \sim 0.7\text{ mm}$ の範囲）に設定されることが好ましい。

【0056】【熱処理】本実施形態では、熱処理をアルゴン雰囲気中で実行する。好ましくは、昇温速度を $5^\circ\text{C}/\text{秒} \sim 20^\circ\text{C}/\text{秒}$ として、 550°C 以上 850°C 以下の温度で $30\text{秒} \sim 20\text{分}$ 以下の時間保持した後、室温まで冷却する。この熱処理によって、残存アモルファス相中に準安定相の微細結晶が析出・成長し、ナノコンポジット組織構造が形成される。本発明によれば、熱処理の開始前の時点（as-cast）で既に微細な $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶相（ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶相）が全体の 60% 以上存在しているため、 $\alpha\text{-Fe}$ 相や他の結晶相の粗大化が抑制され、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶相以外の各構成相（軟磁性相）が均一に微細化される。熱処理後における $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶相（ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶相）が合金中に占める体積比率は $6.5 \sim 8.5\%$ である。

【0057】なお、熱処理温度が 550°C を下回ると、熱処理後もアモルファス相が残存し、急冷条件によっては、保磁力が充分なレベルに達しない場合がある。また、熱処理温度が 850°C を超えると、各構成相の粒成長が著しく、残留磁束密度 B_r が低下し、減磁曲線の角形性が劣化する。このため、熱処理温度は 550°C 以上 850°C 以下が好ましいが、より好ましい熱処理温度の範囲は 570°C 以上 820°C 以下である。

【0058】本発明では、急冷合金中に充分な量の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相が均一かつ微細に析出している。このため、急冷合金に対して敢えて結晶化熱処理を行なわない場合でも、急冷凝固合金自体が充分な磁石特性を発揮し得る。そのため、結晶化熱処理は本発明に必須の工程ではないが、これを行なうことが磁石特性向上のためには好ましい。なお、従来に比較して低い温度の熱処理でも充分に磁石特性を向上させることが可能である。

【0059】熱処理雰囲気は、合金の酸化を防止するため、 50 kPa 以下のArガスや N_2 ガスなどの不活性ガスが好ましい。 1.0 kPa 以下の真空中で熱処理を行っても良い。

【0060】熱処理前の急冷合金中には、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相およびアモルファス相以外に、 Fe_3B 相、 Fe_{23}B_6

相、および $R_2Fe_{23}B_3$ 相等の準安定相が含まれていても良い。その場合、熱処理によって、 $R_2Fe_{23}B_3$ 相は消失し、 $R_2Fe_{14}B$ 相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を示す鉄基硼化物（例えば $Fe_{23}B_6$ ）や α -Feを結晶成長させることができる。

【0061】熱処理を経て、最終的な磁石合金中には、 $R_2Fe_{14}B$ ($R_2T_{14}Q$) 型化合物相が 6 体積%以上 8 体積%以下含まれる。具体的には、R 濃度が 9 原子%の場合、 $R_2T_{14}Q$ 型化合物相の体積比率は全体の 7 5%程度であり、R 濃度が 8 原子%の場合、 $R_2T_{14}Q$ 型化合物相の体積比率は全体の 6 8%程度である。一方、磁石中において、軟磁性相は 10 体積%以上 3 5 体積%以下含まれる。

【0062】また、 $R_2T_{14}Q$ 型化合物や強磁性鉄基硼化物を含む全結晶相の体積比率は全体の 9 5%以上であり、アモルファス相の体積比率は全体の 5%以下である。

【0063】本発明による急冷合金を用いて磁石を作製した場合、最終的に鉄基硼化物のような軟磁性相が存在しても、軟磁性相は硬磁性相の周りに薄くまたは細かく存在しているため、各構成相が交換相互作用によって磁気的に結合し、優れた磁気特性が発揮される。

【0064】本発明による急冷合金を用いて磁石を作製した場合、粒界相のほとんどが強磁性の鉄基硼化物 (Fe_3B および $Fe_{23}B_6$ など) から構成されており、他の相としては強磁性の α -Fe が含まれている。具体的には、粒界相に占める鉄基硼化物の体積比率は 7 0%以上である。一方、Nd などの希土類元素 R は粒界相にほとんど存在しておらず、硬磁性相の生成に有効に利用されている。このような組織構造は、R の組成比率 x が 1 0 原子%よりも少なく、かつ、Q の組成比率 x が 1 0 原子%を超える組成領域において、適切な量の Ti を添加することによって初めて得られるものである。もしも Ti を添加する代わりに、他の金属元素を添加した場合には、仮に粒界相が形成されたとしても、その粒界相は磁化の低いアモルファスになりやすく、ナノコンポジット磁石の特性を発揮させることは困難である。また、Ti を添加した場合でも、Q の組成比率 x が 1 0 原子%以下の場合は、粒界に磁化の高い軟磁性相が形成されず、コンポジット相間の交換結合によって磁石特性を発現するナノコンポジット磁石にはならない。

【0065】なお、熱処理後における $R_2T_{14}Q$ 型化合物相の平均結晶粒径は、単磁区結晶粒径である 3 0 0 nm 以下となる必要があり、2 0 nm 以上 2 0 0 nm 以下であることが好ましく、2 0 nm 以上 1 0 0 nm 以下であることが更に好ましい。

【0066】これに対して、フィルム状に形成される鉄基硼化物相の平均厚さが 5 0 nm を超えると、各構成相間に働く交換相互作用が弱まり、減磁曲線の角形性が劣化するため、 $(BH)_{max}$ が低下してしまう。以上のこと

から、粒界または亞粒界の厚さ方向に沿って計測した鉄基硼化物相の平均サイズ（フィルムの平均厚さ）は、5 0 nm 以下であることが好ましい。鉄基硼化物相の上記平均サイズは 3 0 nm 以下であることが更に好ましく、2 0 nm 以下であることが最も好ましい。

【0067】なお、熱処理前に急冷合金の薄帯を粗く切断または粉碎してもよい。熱処理後、得られた磁石を微粉碎し、磁石粉末（磁粉）を作製すれば、その磁粉から公知の工程によって種々のボンド磁石を製造することができる。ボンド磁石を作製する場合、鉄基希土類合金磁粉はエポキシ樹脂やナイロン樹脂と混合され、所望の形状に成形される。このとき、ナノコンポジット磁粉に他の種類の磁粉、例えば Sm-Fe-N 系磁粉やハードフェライト磁粉を混合してもよい。

【0068】上述のボンド磁石を用いてモータやアクチュエータなどの各種の回転機を製造することができる。

【0069】本発明の磁石磁末を射出成形ボンド磁石用に用いる場合は、平均粒度が 2 0 0 μ m 以下になるように粉碎することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は 3 0 μ m 以上 1 5 0 μ m 以下である。また、圧縮成形ボンド磁石用に用いる場合は、粒度が 3 0 0 μ m 以下になるように粉碎することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は 3 0 μ m 以上 2 5 0 μ m 以下である。更に好ましい範囲は 5 0 μ m 以上 2 0 0 μ m 以下である。

【0070】なお、本発明による磁石粉末の表面にカッティング処理や化成処理、鍍金などの表面処理を施すことにより、ボンド磁石成形時の成形性や、得られるボンド磁石の耐食性および耐熱性を改善できる。また、成形後のボンド磁石表面に樹脂塗装や化成処理、鍍金などの表面処理を施した場合も、粉末の表面処理と同様にボンド磁石の耐食性および耐熱性を改善できる。

【0071】【組成の限定理由】Q は、その全量が B (硼素) から構成されるか、または、B および C (炭素) の組み合わせから構成される。Q の総量に対する C の割合は 0.25 以下であることが好ましい。

【0072】Q の組成比率 x が 1 0 原子%以下になると、急冷時の冷却速度が 10^2 °C/秒～ 10^4 °C/秒程度と比較的低い場合、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製することが困難になり、その後に熱処理を施しても 4 0 0 kA/m 未満の HcJ しか得られない。また、液体急冷法の中でも工程費用が比較的安いストリップキャスト法を採用できなくなり、永久磁石の価格が上昇してしまうことになる。一方、Q の組成比率 x が 2 0 原子%を超えると、鉄基硼化物の析出が $R_2Fe_{14}B$ 相の析出と同時期に開始するため、鉄基硼化物が粗大化してしまう。その結果、鉄基硼化物相が $R_2Fe_{14}B$ の粒界または亞粒界に均一に分散またはフィルム状に広がったナノコンポジット組織が得られず、磁気特性が劣化する。

【0073】以上のことから、Q の組成比率 x は 1 0 原

子%を超え、20原子%以下となるように設定することが好ましい。より好ましい組成比率xの上限は、17原子%であり、更に好ましい組成比率xの上限は15原子%である。

【0074】なお、Q全体に対するCの比率pは、原子比で、0以上0.25以下の範囲にあることが好ましい。C添加の効果を得るには、Cの比率pが0.01以上であることが好ましい。pが0.01よりも少なすぎると、C添加の効果がほとんど得られない。一方、pが0.25よりも大きくなりすぎると、 α -Fe相の生成量が増大して、磁気特性が劣化するという問題が生じる。比率pの下限は、0.02であることが好ましく、pの上限は0.20以下であることが好ましい。比率pは0.08以上0.15以下であることが更に好ましい。

【0075】Rは、希土類元素（イットリウムを含む）の群から選択された1種以上の元素である。LaまたはCeが存在すると、保磁力および角形性が劣化するため、LaおよびCeを実質的に含まないことが好ましい。ただし、微量のLaやCe（0.5原子%以下）が不可避的に混入する不純物として存在する場合は磁気特性上問題なく、実質的に含まないと見える。より具体的には、Rは、PrまたはNdを必須元素として含むことが好ましく、その必須元素の一部をDyおよび/またはTbで置換してもよい。Rの組成比率yが全体の6原子%未満になると、保磁力の発現に必要な $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物相が充分に析出せず480kA/m以上の保磁力 H_{cj} を得ることができなくなる。また、Rの組成比率yが10原子%以上になると、強磁性を有する鉄基硼化物や α -Feの存在量が低下する。故に、希土類元素Rの組成比率yは6原子%以上10原子%未満の範囲、例えば、7原子%以上9.5原子%以下に調節することが好ましい。より好ましいRの範囲の上限は9.3原子%、更に好ましいRの範囲の上限は9.0原子%である。好ましいRの範囲の下限は8.0原子%であり、更に好ましいRの範囲の下限は8.3原子%である。本発明では、このようにRの濃度が低いが、Tiの働きにより、 $R_2Fe_{14}B$ 相が他の相よりも優先的に析出・成長するため、合金溶湯中のRが $R_2Fe_{14}B$ 相の生成に有効に利用され、粒界部分ではRが低濃度化される。その結果、粒界相におけるR濃度が0.5原子%以下となり、硬磁性相中におけるR濃度（11原子%程度）に比較して格段に低くなる。Rがこのようにして有効に硬磁性相（ $R_2Fe_{14}B$ 相）の形成に用いられるため、本発明では、Rの組成比率が10原子%よりも少なく、硬磁性相（ $R_2Fe_{14}B$ 相）の体積比率が6.5原子%以上8.5原子%以下となるにもかかわらず、粒界に存在する軟磁性相との交換結合によって優れた硬磁気特性が発現する。なお、本明細書における $R_2Fe_{14}B$ 相などの構成相の体積比率は、メスバウアースペクトル

分光法で測定した値である。

【0076】Tiは、前述した効果を得るために必須の元素であり、保磁力 H_{cj} および残留磁束密度 B_r の向上および減磁曲線の角形性の改善に寄与し、最大エネルギー積（BH）_{max}を向上させる。

【0077】Tiの組成比率zが全体の0.1原子%未満になると、Ti添加の効果が充分に発現しない。一方、Tiの組成比率zが全体の1.2原子%を超えると、残留磁束密度 B_r の低下を招来しやすい。以上のことから、Tiの組成比率zは0.1原子%以上1.2原子%以下の範囲とすることが好ましい。より好ましいzの範囲の下限は1.0原子%であり、より好ましいzの範囲の上限は8原子%である。更に好ましいzの範囲の上限は6原子%である。

【0078】また、Qの組成比率xが高いほど、Q（例えば硼素）を過剰に含むアモルファス相が形成されやすいので、Tiの組成比率zを高くすることが好ましい。TiはBに対する親和性が強く、硬磁性相の粒界に濃縮される。Bに対するTiの比率が高すぎると、非磁性であるTiB₂を析出するため、磁化が低下するという不都合が生じる。一方、Bに対するTiの比率が低すぎると、非磁性のBリッチアモルファス相が多く生成されてしまう。実験によれば、0.05≤z/x≤0.4を満足させるように組成比率を調節することが好ましく、0.1≤z/x≤0.35を満足させることができより好ましい。更に好ましくは0.13≤z/x≤0.3である。

【0079】Feは、上述の元素の含有残余を占めるが、Feの一部をCoおよびNiの一種または二種の遷移金属元素（T）で置換しても所望の硬磁気特性を得ることができる。Feに対するTの置換量が50%を超えると、0.7T以上の高い残留磁束密度 B_r が得られない。このため、置換量は0%以上50%以下の範囲に限定することが好ましい。なお、Feの一部をCoで置換することによって、減磁曲線の角形性が向上するとともに、 $R_2Fe_{14}B$ 相のキュリー温度が上昇するため、耐熱性が向上する。CoによるFe置換量の好ましい範囲は0.5%以上40%以下である。

【0080】種々の効果を得る為、0~10原子%程度の範囲で金属元素Mを添加しても良い。Mは、Al、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Pt、Pb、AuおよびAgからなる群から選択された1種以上の元素である。

【0081】以上説明してきたように、本発明では、急冷合金中に粗大な α -Feをほとんど析出させず、微細な $R_2T_{14}Q$ 型化合物相を有する組織、あるいは、微細な $R_2T_{14}Q$ 型化合物相を有する組織とアモルファス相が混在した組織が作製される。本明細書における「アモルファス相」とは、原子配列が完全に無秩序化した部分によってのみ構成される相だけではなく、結晶化の前駆

体や微結晶（サイズ：数nm以下）、または原子クラスターを部分的に含んでいる相をも含むものとする。具体的には、X線回折や透過電子顕微鏡観察によって結晶構造を明確に同定できない相を広く「アモルファス相」と称することにする。そして、X線回折や透過電子顕微鏡観察によって結晶構造を明確に同定できる構造を「結晶相」と称することとする。

【0082】従来、本発明が対象とするような組成に類似する組成（すなわち、本発明の組成からTiを除いた組成）を有する合金溶湯を比較的ゆっくりと冷却すると、 α -Feが多く析出した合金組織が得られるため、その後の結晶化熱処理で α -Feが粗大化してしまうという問題があった。 α -Feなどの軟磁性相が粗大化すると、磁石特性が大きく劣化し、到底実用に耐える永久磁石は得られない。

【0083】Tiを添加した場合のみ、硬磁性相が他の相よりも優先的に析出・成長し、強磁性の鉄基硼化物が主相結晶粒の粒界に析出する。そして、析出した鉄基硼化物が部分的に結合して連続的なフィルムを形成し、そのフィルムで主相結晶粒の表面を薄く覆った組織が形成される。

【0084】なお、Tiに代えて、Nb、V、Crなどの金属元素を添加した場合は、 α -Fe相が析出するような比較的高い温度領域で α -Fe相の粒成長が著しく進行し、 α -Fe相の磁化方向が硬磁性相との交換結合によって有効に拘束されなくなる結果、減磁曲線の角形性が大きく低下する。また、Tiに代えて、Nb、Mo、Wを添加した場合、 α -Feが析出しない比較的低い温度領域で熱処理を行なえば、減磁曲線の角形性に優れた良好な硬磁気特性を得ることが可能である。しかし、このような温度で熱処理を行なった合金では、 $R_2Fe_{14}B$ 型微細結晶相が非磁性のアモルファス相中に分散して存在していると推定され、ナノコンポジット磁石の構造は形成されていない。また、更に高い温度で熱処理を行なうと、アモルファス相中から α -Fe相が析出

してしまう。この α -Fe相は、Tiを添加した場合と異なり、析出後、急激に成長し、粗大化する。このため、 α -Fe相の磁化方向が硬磁性相との交換結合によって有効に拘束されなくなり、減磁曲線の角形性が大きく劣化してしまうことになる。

【0085】また、Tiに代えて、VやCrを添加した場合は、Tiに比べ、これらの添加金属がFeに対して容易に固溶し、反強磁性的に結合するため、磁化が大きく低下してしまう。

【0086】上記の各元素と異なり、Tiを添加した場合は、 α -Fe相の析出・成長のキネティクス（kinetics）が遅くなり、析出・成長に時間を要するため、 α -Fe相の析出・成長が完了する前に $Nd_2Fe_{14}B$ 相の析出・成長が開始すると考えられる。このため、 α -Fe相が粗大化する前に $Nd_2Fe_{14}B$ 相が均一に分散した状態で大きく成長する。

【0087】このようにTiを添加した場合のみ、 α -Fe相の粗大化を適切に抑制し、強磁性の鉄基硼化物を形成することが可能になる。更に、Tiは、液体急冷時にFe初晶（後に α -Feに変態する γ -Fe）の晶出を遅らせ、過冷却液体の生成を容易にする元素としてホウ素や炭素とともに重要な働きをするため、合金溶湯を急冷する際の冷却速度を10²℃/秒～10⁴℃/秒程度の比較的低い値にしても、粗大な α -Feを析出させることなく、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶相を60体積%以上含む急冷合金（ $R_2Fe_{14}B$ 型結晶相以外には鉄基硼化物を含むことがある）を作製することが可能になる。

【0088】

【実施例】以下の表1に示す合金組成を有するように、純度99.5%以上のC、B、Fe、Co、Nb、Ti、およびNdの材料を用いて総量が5kgとなるように秤量し、アルミナ製るつぼ内に投入した。

【0089】

【表1】

		合金組成 (at%)	ロール周速度 (m/s)	噴射圧 (kPa)
実施例	No. 1	$Nd_{8.5}Fe_{6.5}Co_2B_{1.1}C_1Ti_{2.5}$	9	30
	No. 2	$Nd_9Fe_{6.5}B_{1.3}C_1Ti_4Nb_1$	10	30
	No. 3	$Nd_{7.5}Fe_{6.5}B_{1.2}C_1Ti_4$	9	30
比較例	No. 4	$Nd_9Fe_{6.5}B_{1.3}C_1Ti_4Nb_1$	7	6

【0090】試料No. 1～3は本発明の実施例であり、試料No. 4は比較例である。

【0091】アルミナ製は、底部に直径2.8mmのBN製オリフィスを有しているため、上記原料はアルミナ製るつぼ内で溶解された後、合金溶湯となってオリフィスから下方に排出されることになる。原料の溶解は圧力が35kPaのアルゴン雰囲気下において高周波加熱法を用いて行った。本実施例では溶湯温度を1500℃に設定した。

【0092】また、実施例では差圧が30kPaとなり、比較例では差圧が15kPaとなるように合金溶湯の湯面をアルゴンガスで加圧することによって、オリフィスの下方0.7mmの位置にある銅製ロールの外周面に対して溶湯を噴出させた。ロールは、その外周面の温度が室温程度に維持されるように内部が冷却されながら高速で回転する。このため、オリフィスから噴出した合金溶湯はロール周面に接触して熱を奪われつつ、周速度方向に飛ばされることになる。合金溶湯はオリフィスを

介して連続的にロール周面上に噴出するため、急冷によって凝固した合金は薄帯状に長く延びたりボンの形態を持つことになる。

【0093】本実施例で採用する回転ロール法（単ロール法）の場合、冷却速度はロール周速度および単位時間当たりの溶湯流下量によって規定される。この溶湯流下量は、オリフィス径（断面積）と溶湯圧力とに依存する。本実施例では、溶湯供給レートを3.0～5.0kg/分とし、ロール表面速度を9～10m/秒に設定した。これに対して、比較例では、噴射圧を低くすること

によって溶湯供給レートを1kg/分程度に下げ、ロール表面速度を7m/秒に設定した。

【0094】こうして得られた急冷合金の厚さを測定した結果を表2、表3、および図4に示す。厚さの測定は、両球面のマイクロゲージを用い、急冷合金薄帯の100個の断片のそれぞれについて行った。各断片のサイズは、長さ：5～20mm×幅2mm程度であった。

【0095】

【表2】

急冷合金厚さ (μm)	実施例				比較例
	No.1	No.2	No.3	No.4	
平均値	75.6	67.1	74.4	85.9	
最大値	110	97	115	144	
最小値	62	48	51	61	
標準偏差	8.354	10.173	11.296	16.636	

【0096】

【表3】

急冷合金厚さ (μm)	実施例				比較例
	No.1	No.2	No.3	No.4	
40以上50未満	0	0	0	0	
50以上60未満	0	25	8	0	
60以上70未満	24	36	28	15	
70以上80未満	55	23	33	27	
80以上90未満	15	12	24	23	
90以上100未満	5	2	6	26	
100以上110未満	1	0	0	3	
110以上120未満	0	0	1	2	
120以上130未満	0	0	0	2	
130以上140未満	0	0	0	1	
140以上150未満	0	0	0	2	

【0097】以上の結果からわかるように、溶湯供給レートの低い比較例に比べ、実施例の厚さばらつきは非常に小さい。

【0098】上述の急冷方法で得られた急冷合金の組織をCuK α の特性X線によって調べたところ、ハローパターン中にNd₂Fe₁₄Bの回折ピークが僅かに観察された。これにより、急冷合金中には、アモルファス相中に微細なNd₂Fe₁₄Bが存在していることを確認した。実施例に比べると、比較例におけるNd₂Fe₁₄Bの回折ピークがより強かった。

【0099】次に、上記の急冷合金をアルゴンガス中で熱処理した。740°Cにて急冷合金を6分間保持した後、室温まで冷却した。その後、振動型磁力計を用いて各試料の磁気特性を測定した。下記の表4は、この測定結果を示している。

【0100】

【表4】

実施例	No.1	B _r (T)	H _o (kA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)
		No.2	No.3	No.4
	0.88	762.3	120.6	
	0.80	1027.4	108.3	
	0.82	597.1	103.2	
比較例	No.4	0.73	982.0	64.3

【0101】表4からわかるように、比較例の最大エネルギー積(BH)_{max}は、実施例に比べて格段に低く、また残留磁束密度B_rも低い。

【0102】次に、熱処理後の構成相の変化をCuK α の特性X線により調べたところ、熱処理前に見られたハローパターンは消失し、実施例では、いずれも、Nd₂Fe₁₄BとFe₂₃B₆を主として含む混合組織が形成されていることを確認した。これに対し、比較例では、Nd₂Fe₁₄BとFe₂₃B₆に加えて、 α -Feの存在が確認された。

【0103】更に、熱処理後の微細金属組織を透過型電子顕微鏡(TEM)にて観測したところ、実施例では、平均粒径40nm程度の結晶粒と、その粒界に位置する10nm程度の微細結晶粒が存在していた。これに対して、比較例では、平均結晶粒径が相対的に大きかった。表5に、各試料について、Nd₂Fe₁₄B結晶粒の平均結晶粒径および標準偏差を示す。

【0104】

【表5】

	実施例				比較例
	No.1	No.2	No.3	No.4	
平均結晶粒径(nm)	35	24	45	51	
標準偏差(nm)	10.71	6.29	11.26	16.78	

【0105】表5からわかるように、比較例に比べて、実施例では組織が微細かつ均一化している。これは、合金溶湯を冷却して急冷合金を作製する際、実施例では均一な冷却が行われたためである。

【0106】

【発明の効果】本発明によれば、Tiを添加した合金浴湯の急冷を行なう際に、浴湯供給レートを従来に比べて大きくすることにより、比較的厚い急冷合金を作製しても、その厚さばらつきを小さく抑え、均一な組織を持った急冷合金を提供することができる。このような急冷合金を用いることにより、特性の優れたナノコンポジット磁石を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)および(b)は、本発明による鉄基合金磁石の組織を模式的に示す図である。

【図2】(a)は、本発明による急冷合金を製造する方法に用いる装置の全体構成例を示す断面図であり、(b)は急冷凝固が行われる部分の拡大図である。

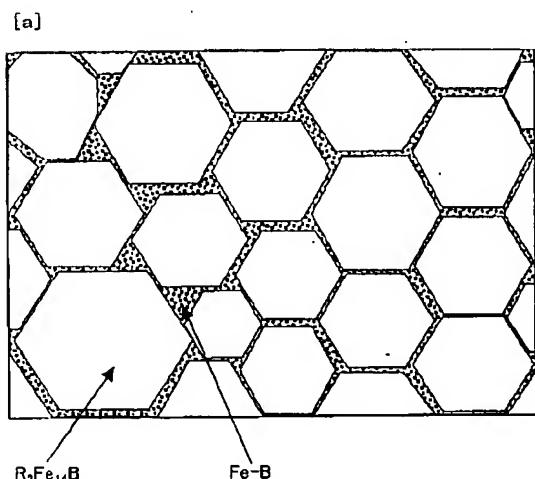
【図3】本発明による急冷合金の製造に用いることできるストリップキャスト装置の構成を示す図である。

【図4】急冷合金の厚さ分布を示すグラフである。

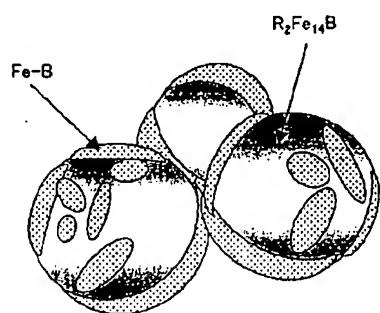
【符号の説明】

- 1b、2b、8b、および9b 霧囲気ガス供給口
- 1a、2a、8a、および9a ガス排気口
- 1 溶解室
- 2 急冷室
- 3 溶解炉
- 4 貯湯容器
- 5 出湯ノズル
- 6 ロート
- 7 回転冷却ロール
- 21 溶湯
- 22 合金薄帯
- 41 溶解炉
- 43 合金浴湯
- 45 シュート(案内手段)
- 47 冷却ロール

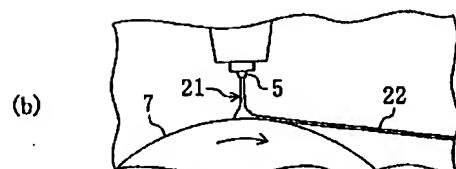
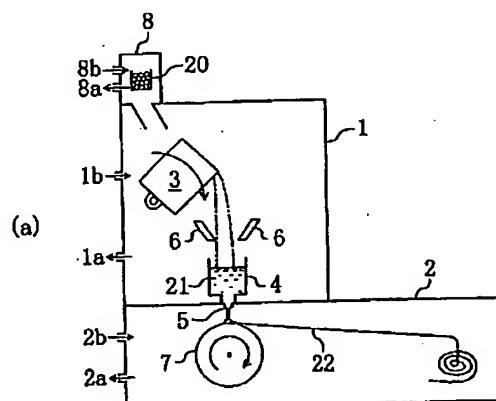
【図1】



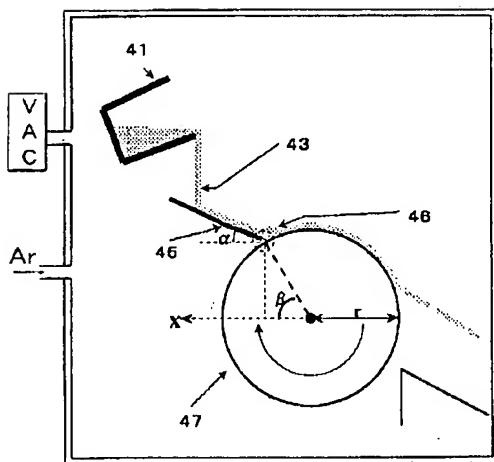
【図1】



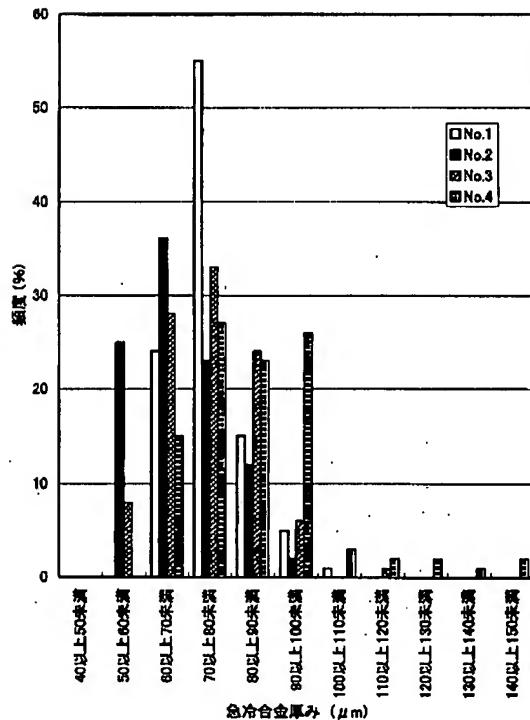
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
H 01 F 1/053

識別記号

F I
H 01 F 1/04

「コード」(参考)

H